

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 01 L /02

C 08 c, 11/08

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 n, 9/02
39 b2, 11/08

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 325 557

Aktenzeichen: P 23 25 557.4

Anmeldetag: 19. Mai 1973

Offenlegungstag: 5. Dezember 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines
Zink-Kautschukvulkanisationsaktivators

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Vysoka škola chemicko-technologická, Prag

Vertreter gem. § 16 PatG: Karstedt, E., Dipl.-Ing. Dr., Pat.-Anw., 4200 Oberhausen

72

Als Erfinder benannt: Brajko, Vladimir, Dipl.-Ing.; Tschischinsky, Zdenek, Dipl.-Ing.;
Franta, Ivan, Prof. Dr.; Prag

DT 2325557

P A T E N T A N M E L D U N G

Verfahren zur Herstellung eines Zink-Kautschuk-
vulkanisationsaktivators

2325557

Gegenstand vorliegender Erfindung bildet ein Verfahren zur Herstellung eines Zink-Kautschukvulkanisationsaktivators in Form einer Paste des kolloidalen hydratisierten Zinkoxids, die sich bei Temperaturen bis 20°C fast vollständig dehydratisieren lässt.

Die bisherigen Verfahren zur Herstellung eines Zink-Kautschukvulkanisationsaktivators beruhen überwiegend auf der Oxidation des metallischen Zinks mit Luft, d.h. im wesentlichen auf der Verbrennung der Zinkdämpfe mit Luft. Eine grundlegende Bedingung der guten Qualität des Zinkoxids für Gummifabrikzwecke stellt die chemische Reinheit des Ausgangsmaterials dar, d.h. des Zinks in Stücken, das keine sogenannte Kautschukgifte, insbesondere Kupfer, Mangan und deren Verbindungen, enthalten darf.

Bei diesem Herstellungsverfahren erfolgt die Bildung des Zinkoxids bei verhältnismässig hohen Temperaturen /um 1300°C/, also unter Bedingungen, welche die Entstehung einer Verbindung mit einer gut entwickelten Kristallstruktur begünstigen, die für gute Pigmentierungseigenschaften des Zinkoxids von Vorteil sind. Bei der Anwendung des Zinkoxids als Vulkanisationsaktivator sind hingegen metastabile kristallographische Zustände erwünscht, welche bei niedrigen Temperaturen entstehen. Ausserdem weisen die bei niedrigeren Temperaturen gewonnenen Produkte erforderliche grössere Oberfläche und günstigere Distribution der Teilchengrösse auf.

Aus diesen Gründen wird in beschränkter Masse das sogenannte aktive Zinkoxid erzeugt. Die Erzeugung desselben besteht gewöhnlich in der Fällung des Zinkcarbonats aus Zinksalzlösungen und dessen Kalzinieren zum Zinkoxid. Nachteile dieses Verfahrens liegen im Verbrauch des Fällungsmittels, das praktisch verloren geht und in verhältnismässig teuren Ausgangslösungen der Zinksalze.

409849/0608

Als ökonomisch sehr vorteilhaft erscheint also derartige Verfahren, bei dem man einen hochaktiven Vulkanisationsaktivator auf Zinkbasis gleichzeitig mit einem ökonomisch ebenfalls gewünschten Produkt gewinnen könnte. Eine solche Möglichkeit bieten einige oxidativ-reduktive Verfahren zur Herstellung von anorganischen sowie organischen Verbindungen, bei welchen das metallische Zink zu Zn^{2+} oxidiert wird unter gleichzeitiger Reduktion der entsprechenden anorganischen oder organischen Verbindung. Als Beispiel einer solchen Herstellung sei in erster Linie die Herstellung von Natriumdithionit, Natriumformaldehydsulfoxylat und von den organischen Verbindungen beispielsweise die des Hydrazobenzols genannt.

So z.B. wird bei der Herstellung von Natriumdithionit Zinkstaub in einem wässrigen Schwefeldioxid enthaltendem Medium zum Zinkdithionit oxidiert und dieses hiernach mit Natriumhydroxid in das Natriumdithionit und das hydratisierte Zinkoxid übergeführt.

Das bei den erwähnten anorganischen oder organischen Reduktionen entstehende hydratisierte Zinkoxid /gegebenenfalls auch die metastabile α -Modifikation des Zinkoxids/ entspricht somit allen Voraussetzungen für die Ausnützung als Vulkanisationsaktivator. Seine Bildungsbedingungen ermöglichen nämlich die Entstehung von Strukturen mit bestimmten Unregelmässigkeiten des Gitters. Bei der Fällung der hydratisierten Form des Zinkoxids entstehen gleichzeitig sehr kleine Teilchen mit grosser spezifischer Oberfläche, wobei die Möglichkeit der Bildung von unerwünschten grossen Teilchen, welche immer in bei hohen Temperaturen hergestellten Zinkoxiden enthalten sind, ausgeschlossen ist. Die auf genannte Weise entstandene Paste stellt die hydratisierte Form des kolloidalen Zinkoxids, gegebenenfalls auch die α -Modifikation des Zinkoxids, dar, denn sie lässt sich vollständig bei 18°C dehydratisieren /die stabile ε -Modifikation des kristallinen Zinkoxids beginnt hingegen erst bei einer Temperatur über 39°C zu dehydratisieren und noch bei 60°C ist deren Dehydratisierungsgeschwindigkeit sehr gering.

409849/0608

Die genannten Nachteile der bisher bekannten Methoden werden durch das Verfahren zur Herstellung eines Zink-Kautschukvulkanisationsaktivators gemäss der Erfindung beseitigt.

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man fein gepulvertes Zink in einem wässrigen Medium bei Temperaturen bis höchstens 100°C mit einem schwachen Oxidationsmittel zu einer Paste, welche überwiegend aus hydratisiertem Zinkoxid und wenigstens zum Teil aus einer metastabilen Zinkhydroxidmodifikation besteht und welche sich fast vollständig bei Temperaturen unter 25°C dehydratisieren lässt, oxidiert.

Zweckmässig verwendet man als ein schwaches Oxidationsmittel Schwefeldioxid oder eine aromatische Nitro- oder Azoverbindung. Die erhaltene Paste kann man gewünschtenfalls unter gleichzeitiger Granulierung bei Temperaturen bis höchstens 150°C trocknen.

Die metastabilen Formen des hydratisierten Zinkoxids werden nach Literaturangaben durch Gegenwart einiger Anionen stabilisiert. Aus diesen Gründen behält die Paste des hydratisierten Zinkoxids /entstanden bei oben erwähnten Reduktionen mit metallischem Zink und enthaltend deshalb Spuren von Sulfit-, Chlorid-, Carbonat- und anderen Anionen/ eine hohe Vulkanisationsaktivität sehr lange Zeit, trotzdem, dass es sich um ein System handelt, welches sich in keinem thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Es wurde festgestellt, dass es nach mehr als einem Jahr Lagerung dieser Paste bei einer Temperatur um 20°C weder zu bedeutenden Veränderungen deren Konsistenz noch zu einer merkbaren Herabsetzung der Vulkanisationsaktivität kommt.

Durch diese Paste des hydratisierten Zinkoxids lässt sich also das bisher benutzte pulverige Zinkoxid vollständig ersetzen, das zu diesem Zwecke entweder durch Verbrennen von Zn Zinkdämpfen oder durch thermische Zersetzung des gefällten Zinkcarbonats und anderer Zinkverbindungen /das sogenannte aktive Zinkoxid/ erzeugt wird. Ausserdem weist dieser neue Vulkanisationsaktivator auch

409849/0608

den Hauptvorteil von verschiedenen Zinkoxidpasten in organischen flüssigen Medien auf, welche zur Erleichterung dessen vollkommener Dispergierung im Kautschukgemisch verwendet werden. Noch vorteilhafter ist die Verwendung dieses neuen Vulkanisationsaktivators in Latexgemischen.

Die gewöhnlichen Typen von Gummifabriksorten des Zinkoxids werden den Latexgemischen erst nach vollkommenem langzeitigem Mahlen im wässrigen Medium zugesetzt. Erst nach mehr als 20stündigem Mahlen in einer Kugelmühle entstehen aus den gewöhnlichen Zinkoxidtypen Dispersionen, die sich mit einer durch blosses Verdünnen der obenerwähnten Paste mit einer geeigneten Emulgatorlösung und durch einfache Durchmischung entstandenen Dispersion vergleichen lassen. Dabei weist dieser neue Vulkanisationsaktivator in Latexgemischen eine ungefähr um 20% höhere Wirksamkeit auf, als es bei der Verwendung einer aus pulverigem Zinkoxid künstlich zubereiteten Dispersion der Fall ist. Aus diesem Grunde genügt es im Vergleich mit dem gewöhnlichen Zinkoxid zur Erreichung derselben Wirksamkeit der Vulkanisation diesen neuen Vulkanisationsaktivator in die Kautschukgemische in einer um 20% niedrigeren Menge zu dosieren als im Falle der üblichen Zinkoxid-typen.

Die Herstellung des neuen Vulkanisationsaktivators gemäss der Erfindung lässt sich mit Vorteil mit der Gewinnung des Reaktionsproduktes, welches durch Reduktion des verwendeten Oxidationsmittels, wie beispielsweise des Natrium- oder Kaliumdithionits u.äbnl., entsteht, verbinden.

In der Gummiindustrie lässt sich der neue Vulkanisationsaktivator gemäss der Erfindung in trockenen Gemischen /ausser der obenerwähnten Applikation in Latexgemischen/ auf zweierlei Weise verwenden:

a/der Vulkanisationsaktivator lässt sich mit Vorteil in Form einer 10 bis 80%igen Paste direkt in die Knetmaschine bei der Zubereitung von trockenen Gemischen zugeben und das enthaltene Wasser zur "inneren Kühlung"

409849/0608

des Gemisches ausnützen. Diese Abkühlung ist der Gesamtmenge des zugesetzten Wassers proportionell, so dass das Gemisch, welches die Knetmaschine verlässt, eine bis um 50°C niedrigere Temperatur im Vergleich mit einem Gemisch, das mit dem gewöhnlichen Zinkoxid zubereitet wird, aufweist. Der Rückstand des Wassers, das in dem Gemisch zurückbleibt, übt eine sehr günstige Wirkung auf die Dispergierung von weiteren Zusätzen im Gemisch aus und hat deshalb eine wesentliche Besserung wie des Mischprozesses als auch die Gleichmässigkeit der Vulkanisatseigenschaften zur Folge /The GR-S Manual; Imperial Chemical Industries, Ltd., Dyestuffs Division, 1947, S. 40 -43/; b/ durch Trocknen des pastenförmigen Aktivators bei einer niedrigen Temperatur /bis 105°C / entsteht ein stückförmiges oder pulveriges Produkt, dessen Eigenschaften den des aktiven Zinkoxid Äquivalent sind und das in Granulatform lieferbar ist.

Neben den bereits erwähnten unbestreitbaren Vorteilen übertrifft dieser neue Vulkanisationsaktivator die Standardtypen des Zinkoxids durch seine wesentlich höhere Aktivität bei der Vulkanisation. Aus diesem Grunde ist bei dessen Applikation eine um 20% niedrigere Dosierung als bei der Verwendung von bei wesentlich höheren Temperaturen hergestellten Zinkoxiden ausreichend, ähnlich wie es in den Latexgemischen der Fall ist. Die optimalen Konzentrationen von Standardtypen des Zinkoxids in Kautschukgemischen sind allerdings noch nicht allgemein bekannt.

Das Verfahren zur Herstellung eines Zink-Kautschukvulkanisationsaktivators gemäss der Erfindung /das sog.

Nassverfahren / und dessen praktische Anwendungsmöglichkeiten in der Gummiindustrie ermöglicht mehrere Modifikationen dieses Aktivators nach speziellem Bedarf der Gummifabriken herzustellen. Die genannten Modifikationen können sich voneinander durch ihre Vorvulkanisationsgeschwindigkeit unterscheiden. Dies lässt sich gemäss dieser Erfindung lediglich durch Regulation des

409849/0608

Basen- oder Säuregehaltes in dem Aktivator erzielen. Die genannten Komponenten können vorzugsweise entweder in dem den Aktivator erzeugenden Betrieb oder auch in der Gummifabrik zugesetzt werden. Dadurch lässt sich auf einfache Weise und in verhältnismässig breiten Grenzen die Vorvulkanisationsfähigkeit der Kautschukgemische beeinflussen. Dabei kommt es allerdings auch gewissermassen zur Geschwindigkeitänderung der eigentlichen Vulkanisationsreaktion. Die alkalischen Pastentypen, hergestellt gemäss dieser Erfindung, geben eine kürzere Vorvulkanisationszeit und gleichzeitig beschleunigen sie den Verlauf der eigentlichen Vulkanisationsreaktion. Die schwach saueren Typen des Vulkanisationsaktivators gemäss der Erfindung liefern hingegen Kautschukgemische mit einer erhöhten Verarbeitungssicherheit, bei verhältnismässig geringer Verzögerung der eigentlichen Vulkanisationsgeschwindigkeit.

In den nachfolgenden Beispielen ist die Erfindung näher erläutert, jedoch nicht bloss auf die erwähnten Ausführungsmöglichkeiten beschränkt.

Beispiele

Beispiel 1: In eine 10%ige wässrige Suspension von feingepulvertem Zink wird unter intensivem Rühren gasförmiges Schwefeldioxid eingeblasen. Dabei wird die Temperatur bei 45°C gehalten. Das metallische Zink wird dadurch in Lösung gebracht, wobei Zinkdithionit entsteht. Die erhaltene Lösung, welche zum Teil das nicht umgesetzte Zink enthält, lässt sich auf zweierlei Weise aufarbeiten: a/ durch Filtration unter Stickstoff oder durch Schnellfiltration auf einer Zentrifuge bereitet man eine klare Lösung des Zinksalzes, die mit einer 15%igen Natriumhydroxidlösung gefällt wird. Das ausgefällte hydratisierte Zinkoxid wäscht man nach Abfiltrieren mit Wasser und schliesslich mit einer verdünnten Säurelösung, wie beispielsweise der schwefeligen Säure oder Essigsäure, ge-

409849/0608

gegebenenfalls mit einer Zinksulfatlösung, und zwar so, dass die erhaltene Paste nach Filtration einen pH-Wert von 6,5 aufweist. Diese Paste wird als ein Vulkanisationsaktivator mit erhöhter Verarbeitungssicherheit expediert.

Die Einmischung des nach diesem Beispiel hergestellten Vulkanisationsaktivators in Kautschukgemische erfolgt leicht und es werden Vulkanisate vom transparenten Charakter /sofern sie keine Pigmente enthalten/ gewonnen. Die Verarbeitungssicherheit, ausgedrückt durch die Zeit, welche zur Viskositätserhöhung um 5 Einheiten in Mooney-Grad über das Minimum bei 120°C in Naturkautschukgemischen notwendig ist, die 2 dsk Schwefel, 1 dsk Stearin und 1 dsk Vulkanisationsaktivator enthielten, war um 5 Minuten länger in den Fällen, wo das Gemisch ~~Gemisch~~ 1 dsk der Trockensubstanz des Vulkanisationsaktivators gemäss der Erfindung und nach diesem Beispiel enthielt /32 Minuten/, als wenn es das gewöhnliche Zinkoxid vom ZnO-G-Typ enthielt /27 Minuten/;

b/ das wie im Beispiel lb/ hergestellte Reaktionsprodukt, d.h. durch Reaktion von gepulvertem Zink mit Schwefeldioxid im wässrigen Medium bei 50°C, wird ohne Filtration mit einer 20%igen Natriumhydroxidlösung bis zur alkalischen Reaktion /pH 9,0/ gefällt. Die entstandene Suspension wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Die durch Filtration abgetrennte pastenförmige Suspension des hydratisierten Zinkoxids wird im Verhältnis 2 : 1 mit Wasser verrührt und das nicht umgesetzte Zink wird mit einer verdünnten /beispielweise einer 2%igen/ Natriumhypochloritlösung oxidiert; danach wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält auf diese Weise eine 50%ige gelbe Vulkanisationsaktivatorpaste, welche sich mit dem Naturkautschuk gut vermischen lässt und welche /beispielweise in einer Konzentration von 2 dsk der Trockensubstanz/ in einem Gemisch derselben Zusammensetzung wie im Beispiel la/ eine bloss um 1 bis 2 Minuten kürzere Verarbeitungssicherheit gibt als ein Gemisch mit trockenem Zinkoxid vom ZnO-G-Typ, wobei Vulkanisate mit

mit praktisch denselben Eigenschaften wie unter Anwendung eines Gemisches, welches 2,5 dsk Zinkoxid vom ZnO-G-Typ, enthält, erhalten werden.

Beispiel 2: Feingepulvertes Zink in Form einer 15%igen wässrigen Suspension oxidiert man durch Zusatz von Nitrobenzol bei einer Temperatur von 60°C, unter gleichzeitiger Zugabe einer äquivalenten Menge einer 20%igen Natriumhydroxidlösung. Dadurch wird Zink in Form des Natriumzinkats in Lösung gebracht. Die organische Phase entfernt man aus dem Reaktionsgemisch durch Wasserdampfdestillation /im wesentlichen rohes Hydrazobenzol, dass das Reaktionsnebenprodukt darstellt/. Die zurückbleibende ausgefällte Suspension des hydratisierten Zinkoxids filtriert man ab, wäscht sie mit Wasser und verdünnt sie von neuem im Verhältnis 2 : 1 mit Wasser zu einer gut fließenden Suspension, die man mit einer verdünnten /beispielsweise einer 2%igen/ Wasserstoffperoxidlösung oxidiert. Die Beendigung der Oxidation lässt sich nach vollständigem Gelbwerden des Reaktionsgemisches erkennen. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, mit Wasser gewaschen und nach Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes an die Gummifabriken expediert. Die Verarbeitungseigenschaften des auf diese Weise hergestellten Vulkanisationsaktivators sind praktisch dieselben wie die des nach Beispiel 1b/ erhaltenen Aktivators. Auch in diesem Falle lassen sich transparente Vulkanisate herstellen, und zwar bei Konzentrationen bis 5 dsk der Trockensubstanz dieses Vulkanisationsaktivators in dem ungefüllten Kautschukgemisch.

Die optimale Konzentration dieses Aktivators beträgt ähnlich wie im Beispiel 1 2,0 bis 2,5 dsk im Naturkautschuk. Also wiederum um etwa 20% weniger als bei der Verwendung von gepulverten bei höheren Temperaturen fabrizierten Typen. Sofern der nach Beispiel 2 hergestellte Aktivator keine freie Alkalien /pH 7,0 bis 7,5/ enthält und dem Gemisch so zugesetzt wird, dass praktisch eine vollständige Verdampfung des an-

409849/0608

wesenden Wassers erfolgt, übt er überhaupt keinen Einfluss auf die Verarbeitungssicherheit der Gemische aus und liefert Vulkanisate mit denselben oder sogar besseren physikalischen Eigenschaften als bei der Verwendung von bisherigen Vulkanisationsaktivatortypen, denn er lässt sich in dem Kautschukgemisch sehr leicht und restlos dispergieren.

Beispiel 3: Die Vulkanisationsaktivatorpaste, hergestellt nach Beispiel 1 oder 2 dieser Erfindung wird auf einer Kolbenstrangpressmaschine durch ein Spritzmundstück mit Löchern vom 3 mm Durchmesser gepresst und die sich bildenden Stränge werden mit einem Drehmesser in etwa 5 mm lange Wälzchen geschnitten und dieselben werden bei einer Temperatur bis 105°C mit Heissluft oder bei einer Temperatur von 20°C in einem Tunneltrockner, durch welchen Luft durgesaugt wird, getrocknet. Das getrocknete Granulat wird in Säcke abgefüllt und exportiert. Der auf diese Weise hergestellte Vulkanisationsaktivator behält eine hohe Aktivität wie die pastenförmigen Aktivatoren, beeinflusst kaum die Verarbeitungssicherheit der Kautschukgemische /sofern er neutral ist/ oder verlängert sie /sofern er einen pH-Wert unter 7,0 aufweist und Säureanionen, beispielweise Sulfat- oder Chloridanionen enthält/. Ein gewisser Nachteil gegenüber dem pastenförmigen Vulkanisationsaktivator besteht in der Tatsache, dass sich dieser Aktivator zu der inneren Kühlung der Kautschukgemische nicht ausnützen lässt und dass er sich in dem Kautschukgemisch etwas langsamer dispergieren lässt. Aber auch Aktivator von diesem Typ gibt in einer Konzentration von 3 dsk transparente ungefüllte Vulkanisate mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften.

Bemerkung: "dsk" bedeutet eine in der Kautschukfachliteratur benutzte Abkürzung. Dadurch werden die Gewichtsteile einer in 100 Gewichtsteilen Kautschuk enthaltenen Chemikalie bezeichnet.

409849/0608

Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung eines Zink-Kautschukvulkanisationsaktivators, dadurch gekennzeichnet, dass man fein gepulvertes Zink in einem wässrigen Medium bei Temperaturen bis höchstens 100°C mit einem schwachen Oxidationsmittel zu einer Paste, welche überwiegend aus hydratisiertem Zinkoxid und wenigstens zum Teil aus einer metastabilen Zinkhydroxidmodifikation besteht und welche sich fast vollständig bei Temperaturen unter 25°C dehydratisieren lässt, oxidiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass man als ein schwaches Oxidationsmittel Schwefeldioxid verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass man als ein schwaches Oxidationsmittel eine Nitro- oder Azoverbindung verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltene Paste unter gleichzeitiger Granulierung bei Temperaturen bis höchstens 150°C trocknet.

./

409849/0608

THIS PAGE BLANK (USPTO)